

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06326221 A

(43) Date of publication of application: 25 . 11 . 94

(51) Int. Cl

H01L 23/29
H01L 23/31
C08G 59/62
C08G 59/68
C08L 63/00

(21) Application number: 05133892

(22) Date of filing: 12 . 05 . 93

(71) Applicant: SUMIKIN CHEM CO LTD

(72) Inventor: SONE YOSHIHISA
YOSHIMURA KOICHI
KAMIYAMA KOICHI
KANO HARUYUKI

**(54) RESIN COMPOSITION FOR SEALING
SEMICONDUCTOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition for sealing a semiconductor having low hygroscopicity and high glass transition point and exhibits excellent solder heat resistance when employed for sealing a semiconductor device.

semiconductor contains (a). an epoxy resin, (b). a phenol based curing agent, (c). a curing accelerator, and (d). an inorganic filler, as essential constituents, wherein the mixture of (1). an addition condensate of phenols and an aromatic aldehyde and (2). a phenol aralkyl resin is employed as the phenol based curing agent. The mixing ratio (1)/(2) is preferably set in the range of 23/75-85/15 in the weight ratio.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

CONSTITUTION: The resin composition for sealing a

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-326221

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 23/29				
	23/31			
C 08 G 59/62	N J S			
	59/68	N K L		
		8617-4M	H 01 L 23/ 30	R
			審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)	最終頁に統く

(21)出願番号 特願平5-133892

(71)出願人 000182904

住金化工株式会社

東京都千代田区外神田2丁目16番2号

(22)出願日 平成5年(1993)5月12日

(72)発明者 曾根 嘉久

茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住金化工株式会社開発研究所内

(72)発明者 吉村 鮎一

茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住金化工株式会社開発研究所内

(72)発明者 神山 広一

和歌山県和歌山市西庄1095 清明寮

(74)代理人 弁理士 山口 和

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 低吸湿性でガラス転移温度が高く、半導体デバイスの封止に用いた場合に半田耐熱性に優れた半導体封止用樹脂組成物の提供。

【構成】 (a) エポキシ樹脂、(b) フェノール系硬化剤、(c) 硬化促進剤、(d) 無機質充填剤を必須成分として含有してなる樹脂組成物であつて、上記(b)のフェノール系硬化剤として、(1) フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物と、(2) フェノールアラルキル樹脂の混合物を用いた半導体封止用樹脂組成物。上記(1)/(2)の配合比は重量比で25/75から85/15の範囲が特に好適である。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (a) エポキシ樹脂
- (b) フェノール系硬化剤
- (c) 硬化促進剤
- (d) 無機質充填剤

を必須成分として含有してなる樹脂組成物であつて、(b) フェノール系硬化剤が、フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物と、フェノールアルキル樹脂の混合物であることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

【請求項2】 フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物／フェノールアルキル樹脂の配合比が重量比で25／75から85／15の範囲である請求項1記載の半導体封止用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低吸湿性でガラス転移温度の高い、半田耐熱性に優れた半導体封止用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置などの電子回路部品の封止方法として従来より金属やセラミックスによるハーメチックシールと、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などによる樹脂封止が提案されている。その中で、経済性、生産性、物性のバランスからエポキシ樹脂による樹脂封止が中心になっている。特に、クレゾールノボラックを骨格としたエポキシ樹脂にフェノールノボラックを硬化剤として用いたエポキシ樹脂成形材料が大量に用いられている。

【0003】 しかし近年、電子部品の小型化や半導体素子の大型化、集積度の増大等にともない、従来のエポキシ樹脂成形材料では、耐湿性、耐熱性、信頼性などの点で充分な対応が困難になってきている。

【0004】 特に最近はプリント基板へのパッケージ実装においても高密度化、自動化が進められており、リードピンを基板の穴に挿入する従来の実装方法に代わり、基板表面に部品を半田付けする“表面実装方式”が主流になりつつある。それにともなってパッケージも従来のデュアル・インライン・パッケージ(DIP)から、表面実装に適したフラット・パッケージ(FP)やスマートアウト・パッケージ(SOP)などの薄型タイプに移行しつつある。このような実装方式の変化と半導体パッケージの薄型化にともない素子の信頼性の確保が重要な課題となってきた。つまり、従来のピン挿入実装方式では半田付け工程はリード部が部分的に加熱されるだけであったが、表面実装方式ではパッケージ全体が210～280℃に加熱されるため、パッケージの薄型化ともあいまって、従来の封止樹脂では半田付け工程時に樹脂部分にクラックが入ったり、素子と樹脂が引き剥されたりして、信頼性が著しく低下するという問題が起きて

きた。

【0005】 半田付け工程におけるクラックの発生は、パッケージ内部に吸湿された水分が半田付け時の加熱により、一気に水蒸気化、膨張することに起因しており、この対策として数々の封止用樹脂の改良が検討されている。これらの改良は、エポキシ樹脂主剤、硬化剤、硬化促進剤、充填剤など多方面から検討されているが、この中で硬化剤についての改良には大きくわけて二つの方向があり、その一つは多官能性の硬化剤を用いてガラス転移点を上昇させる方法、他の一つはフェノール性水酸基当量の高い硬化剤をもちいて、低吸湿性、低応力性を賦与する方法である。

【0006】 前者の例としては、硬化剤にトリス(ヒドロキシフェニル)メタンを用いる方法(特開昭62-184012号、特開平1-268713号)、後者の例としては、硬化剤にフェノールアルキル樹脂を用いる方法(特開昭59-1015018号、特開昭59-67660号、特開昭64-60623号)が知られている。また両者を組み合わせる方法(特開平1-292029号)も報告されている。しかしこれらの方法で改良された封止用樹脂も、半田付け工程でのクラック防止にある程度の効果を上げてはいるがまだ充分ではなく、各々欠点も残っている。例えば硬化剤にトリス(ヒドロキシフェニル)メタンを用いる方法では樹脂の架橋密度が高くなるものの、吸水率が増大する問題や、樹脂自身が脆くなる欠点が指摘されている。特に薄型パッケージの場合にはクラック防止の効果が小さい。またフェノールアルキル樹脂を硬化剤とする方法では、樹脂のガラス転移点が大幅に低下するという欠点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の状況を鑑み、低吸水性と高ガラス転移点を兼ね備え、半田耐熱性と信頼性に優れた半導体封止用樹脂組成物を提供することを目的とする。

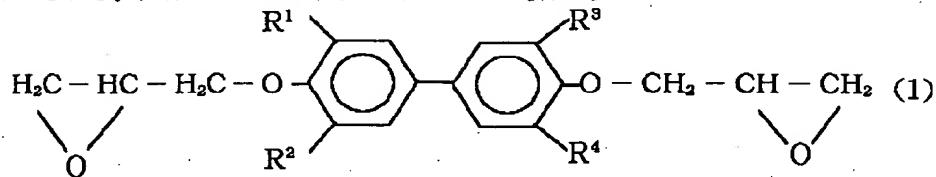
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の課題を解決するため、特にエポキシ樹脂の硬化剤について種々の検討を行なった結果、特定の分子構造を有するフェノール系樹脂の混合物からなるフェノール系硬化剤を用いることで上記の課題を解決することを見いだし、本発明に到達した。

【0009】 すなわち本発明は、(a) エポキシ樹脂、(b) フェノール系硬化剤、(c) 硬化促進剤、(d) 無機質充填剤、を必須成分として含有してなる樹脂組成物であつて、(b) フェノール系硬化剤が、フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物と、フェノールアルキル樹脂の混合物であることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】 本発明に用いる(a) エポキシ樹脂は特に

限定ではなく、1分子中にグリシジル基を2個以上含有する公知のものが用いられる。具体例としては、特に耐湿



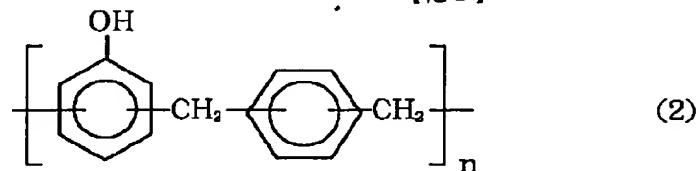
(ただし、R¹～R⁴は炭素数1～4のアルキル基である。)で表されるエポキシ樹脂を用いることが好ましい。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などの各種ノボラック型エポキシ樹脂も好ましい具体例である。そのほか、フルオレン骨格を有するビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂なども用いることが出来る。

【0011】本発明では、(b)フェノール系硬化剤として、フェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物およびフェノールアルキル樹脂の両者を必須成分として用いることを特徴としている。

【0012】フェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物はフェノール類と芳香族アルデヒドを、酸触媒の存在下で反応させることで、容易に製造することが出来る。

【0013】上記の付加縮合物の原料として使用されるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ハログン化フェノール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどが挙げられるが、好ましくはフェノール、クレゾールが用いられる。またα-ナフトール、β-ナフトール、ナフタレンジオールなどの縮合多環芳香族骨格を有するフェノール類も好ましい具体例である。

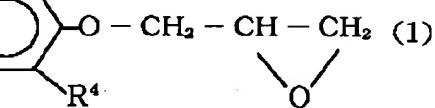
【0014】芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンアルデヒドなどが挙げられるが、好ましくはベンズアルデヒド及びナフトアルデヒドである。



【0019】本発明の(b)フェノール系硬化剤は、前記のフェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物、及びフェノールアルキル樹脂の両者を共に用いる。両者の配合比は、フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物/フェノールアルキル樹脂の重量比で25/75から85/15の範囲が好ましい。フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物が25重量%未満では、

性、低応力性、耐熱性に優れたものとして、式(1)

【化1】



【0015】フェノール類と芳香族アルデヒドの反応に用いられる酸触媒としては、リン酸、硫酸、塩酸、などの無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

【0016】フェノール類と芳香族アルデヒド類との反応は、フェノール類1モルに対し芳香族アルデヒドを0.9～0.1モルの割合で仕込み、酸触媒を適量添加したのち、通常100～180℃の範囲で1～10時間程行なわれる。縮合反応終了後、系内に残った未反応のフェノール類を真空下で留去させるか、または水蒸気蒸留などの適当な方法によって留去させることにより目的物が得られる。

【0017】本発明の(b)フェノール系硬化剤のもう一つの成分であるフェノールアルキル樹脂は、代表的な例として下記式(2)で表される繰り返し単位を有するもので、アラルキルエーテル、アラルキルエステル、アラルキルアルコール等とフェノール類とをフリーデルクラフツ触媒で反応させた樹脂で、フリーデルクラフツ樹脂とも呼ばれ、ザイロック樹脂(商品名、アルブライト・アンド・ウイルソン社製)等が知られている。例えばキシリレンジリコール、キシリレンジリコールジメチルエーテル、キシリレンジリコールジエチルエーテル、キシリレンジリコールジアセトキシエステル等とフェノールとの反応によって得ることができるが、特にp-キシリレンジリコールジメチルエーテルとフェノールとの縮合物が良く知られている。

【0018】

【化2】

(2)

ガラス転移点が余り上昇せず、本発明の目的を満足することができない。またフェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物が85重量%より大きい場合では、エポキシ樹脂を加えて硬化させた硬化物は、やや硬く、脆くなる傾向がある。

【0020】本発明ではその効果を損なわない範囲で目的に応じて公知の硬化剤であるフェノールノボラック樹

脂やトリス(ヒドロキシフェニル)メタンなどと併用して用いることもできる。

【0021】(b) フェノール系硬化剤の(a)エポキシ樹脂に対する配合比は、耐熱特性、耐湿特性、機械的特性の点から、化学等量比で0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。

【0022】本発明に用いる(c)硬化促進剤は、エポキシ樹脂とフェノール系硬化剤の硬化反応を促進するものならば特に限定されない。たとえば、2メチルイミダゾール、2,4ジメチルイミダゾール、2エチル4メチルイミダゾール、2フェニルイミダゾール、2フェニル4メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリ(pメチルフェニル)ホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物などが挙げられる。

【0023】これらの硬化促進剤は、目的に応じて1種、または2種以上を併用しても良く、その添加量は、(a)エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2~5重量部の範囲が硬化特性や物性の点で好ましい。

【0024】本発明に用いる(d)無機質充填剤としては、溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、ガラス、ケイ酸カルシウム、石膏、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレー、カオリン、タルク、マイカ、マグネシア、硫酸バリウムなどであるが、これらの中で、溶融シリカ、結晶性シリカが、高純度と低熱膨張係数の点で最も好ましい。

【0025】これらの無機質充填剤の添加量は、本発明の半導体封止用樹脂組成物全体に占める割合が60~90重量%となるのが好ましい。無機質充填剤が、60重量%未満では、半田耐熱性や線膨張係数の点で不十分であり、90重量%を越えると成形物の流動性が不十分となる。

【0026】無機質充填剤の粒度分布については、粗い粒子と細かい粒子を組み合わせて分布を適切に設定することによって、最密充填が行なわれ、成形時の流動性を損なわずに無機質充填剤の添加量を増すことができる。

【0027】本発明に係る半導体封止用組成物は、必要に応じて、例えば天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類もしくはパラフィン類等の離型剤、塩素化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、ハログン化エポキシ樹脂などのハロゲン化合物やリン化合物などの難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、シランカップリング剤などを適宜添加配合しても差し支えない。

【0028】本発明の半導体封止用樹脂組成物を、成形材料として調製する場合の一般的な方法としては所定の組成比に選んだ原料組成成分を、例えばミキサーによって充分混合後、さらに熱ロールやニーダーなどによって混練処理を加えることにより、容易に得ることが出来る。

【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【製造例1】(フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物Aの製造)攪拌装置、温度計、コンデンサー、及び窒素ガス導入管を備えた四つロフラスコに、フェノール470重量部、ベンズアルデヒド265重量部、p-トルエンスルホン酸(1水和物)1重量部を加え、140℃に加熱し、脱水を行いながら縮合水の発生が認められなくなるまで反応を行った。水洗により系内のp-トルエンスルホン酸を除去した後、未反応フェノールを減圧蒸留によって除去することにより、目的物を得た。得られた付加縮合物は、軟化点が70℃で、水酸基当量は158g/eqであった。

【0030】

【製造例2】(付加縮合物Bの製造) 製造例1で用いた装置にオルソクレゾール540重量部、ベンズアルデヒド265重量部、p-トルエンスルホン酸(1水和物)1重量部を加え、140℃に加熱し、脱水を行ないながら縮合水の発生が認められなくなるまで反応を行なった。その後系内の未反応クレゾールを減圧蒸留によって除去することにより目的物を得た。得られた付加縮合物は軟化点が73℃で、水酸基当量は172g/eqであった。

【0031】

【製造例3】(付加縮合物Cの製造) 製造例1で用いた装置を用い、1-ナフトール575重量部、ベンズアルデヒド210重量部、p-トルエンスルホン酸(1水和物)1重量部を加え、140℃に加熱し、脱水を行ないながら、縮合水の発生が認められなくなるまで反応を行なった。その後反応物をジクロロメタンに溶解し、水洗した後有機層から溶媒及び未反応の1-ナフトールを減圧下水蒸気蒸留によって除去することにより目的物を得た。得られた付加縮合物は、軟化点が85℃で、水酸基当量は208g/eqであった。

【0032】

【製造例4】(付加縮合物Dの製造) 製造例1で用いた装置を用い、フェノール470重量部、1-ナフトアルデヒド390重量部、p-トルエンスルホン酸(1水和物)1重量部を加え、140℃に加熱し、脱水を行ないながら、縮合水の発生が認められなくなるまで反応を行なった。その後系内の未反応クレゾールを減圧蒸留によって除去することにより目的物を得た。得られた付加縮合物は軟化点が82℃で、水酸基当量は195g/eqであった。

【0033】【実施例1~5】 製造例1~4で得られたフェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物A~Dとフェノールアルキル樹脂(p-キシリレングリコールジメチルエーテルとフェノールとの縮合物、表1ではE)との混合物を硬化剤として用い、これをエポキシ樹脂及び他の配合剤と、表2に示す割合で配合し、充分に

予備混合した後、ミキシングロールで混練して冷却し、これを粉碎することにより、目的とする半導体封止用樹脂組成物からなる成形材料を得た。このようにして得られた封止材料サンプルについて、各種物性を測定評価した。結果を表2に示す。

【0034】なおこれらの封止材料の物性の測定は、以下の方法で行った。

(1) 吸湿率

成形材料から吸湿率測定用の成形硬化物（直径50mm、厚さ3mm）を175°C×150秒の条件で低圧トランスファー成形で作成した後、150°C×2時間+180°C×6時間のポストキュアを行った。このテストピースを80°C/90%湿度の恒温恒湿槽の中で96時間処理した後の吸湿率を測定した。

【0035】(2) ガラス転移点

成形材料から、5×5×2mmの硬化物（成形条件：175°C×150秒、ポストキュア条件：150°C×2時間+180°C×6時間）を調製し、TMA法によりガラス転移点を求めた。

【0036】(3) 半田耐熱性

成形材料を175°C×150秒の条件で低圧トランスファー成形し、試験用の半導体素子（6.7mm×6.7mm）を封止した後、150°C×2時間+180°C×6時間のポストキュアを行った。このテスト用素子を80°C/90%湿度の恒温恒湿槽の中で96時間処理した後、260°Cの半田浴に10秒間浸漬したときのクラックの発生率をチェックした。

【0037】[比較例1～4] フェノール系硬化剤としてフェノールアルキル樹脂、フェノールノボラック樹脂及びフェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物を

それぞれ単独で用い、実施例と同様にしてエポキシ樹脂及び他の配合剤と、表3に示す割合で配合し、封止用成形材料を調製し、得られた材料の物性を実施例1～5と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0038】表2及び表3の結果から明らかのように硬化剤にフェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物とフェノールアルキル樹脂を併用して用いた実施例1～5ではいずれも吸湿率が低く、ガラス転移点は高い値を示した。また半田浴浸漬後のクラックの発生も非常に少なかった。

【0039】これに対し、硬化剤にフェノールアルキル樹脂のみを用いた比較例1では、吸湿率は低いものの、ガラス転移点が低く、半田耐熱性も実施例のいずれよりも劣っている。また硬化剤にフェノールノボラック樹脂のみを用いた比較例2～3は、ガラス転移点は高いものの、吸湿率が大きく、また半田浸漬時のクラックも多く発生している。更にフェノール類と芳香族アルデヒドの付加縮合物のみを用いた比較例4では吸湿率、ガラス転移点、半田耐熱性とともに本発明樹脂組成物による成形材料より劣っている。

【0040】

【発明の効果】フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物と、フェノールアルキル樹脂の混合物を硬化剤として用いた本発明の樹脂組成物は、低吸湿性と高ガラス転移点を兼ね備えており、半導体デバイスの封止に用いた場合に半田耐熱性と信頼性の面で非常に優れているので、電子回路部品の封止材料として工業的価値がきわめて大きいものである。

【0041】

エポキシ樹脂		A	4, 4' - ビス (2, 3 エポキシプロポキシ) - 3 , 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル (エポキシ当量 186)
		B	o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 182)
フェノール系硬化剤	フェノール類と芳香族アルデヒドとの付加縮合物	A	(製造例 1) フェノール, ベンズアルデヒドの付加縮合物 (水酸基当量 158)
		B	(製造例 2) o-クレゾール, ベンズアルデヒドの付加縮合物 (水酸基当量 172)
		C	(製造例 3) 1-ナフトール, ベンズアルデヒドの付加縮合物 (水酸基当量 208)
		D	(製造例 4) フェノール, 1-ナフトアルデヒドの付加縮合物 (水酸基当量 195)
		E	p-キシリレンジリコールジメチルエーテルとフェノールとの縮合物 (水酸基当量 174)
		F	(水酸基当量 106)

【0042】

【表2】

			実施例				
			1	2	3	4	5
組成	エポキシ樹脂	A B	132	129	123	125	66 65
	フェノール系 硬化剤	A B C D E F	56	60	69	66	56
	融溶シリカ粉末		750	→	→	→	→
	トリフェニルホスフィン		2	→	→	→	→
	臭素化エポキシ樹脂		15	→	→	→	→
	3酸化アンチモン		2	→	→	→	→
	カルナバワックス		3	→	→	→	→
	シランカップリング剤		5	→	→	→	→
	カーボンブラック		3	→	→	→	→
	吸湿率 (wt %)		0.27	0.25	0.23	0.23	0.27
物性	ガラス転移点 (°C)		144	140	150	147	148
	半田浸漬時のクラック発生率 (クラック発生個数/サンプル個数)		0/20	0/20	0/20	0/20	1/20

【0043】

【表3】

			比較例			
			1	2	3	4
組成	エポキシ樹脂	A B	129	159	158	135
	フェノール系硬化剤	A B C D E F				115
			121	91	92	
	融溶シリカ粉末		750	→	→	→
	トリフェニルホスフィン		2	→	→	→
	臭素化エポキシ樹脂		15	→	→	→
重量部	3酸化アンチモン		2	→	→	→
	カルナバワックス		3	→	→	→
	シランカップリング剤		5	→	→	→
	カーボンブラック		3	→	→	→
	吸湿率 (wt %)		0.26	0.40	0.42	0.29
	ガラス転移点 (°C)		118	149	150	133
物性	半田浸漬時のクラック発生率 (クラック発生個数/サンプル個数)		2/20	18/20	20/20	4/20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 8 L 63/00 N J R

(72) 発明者 狩野 治之
東京都千代田区外神田2丁目16番2号 住
金化工株式会社内